

JPO0001489

PCT/JP 00/01489

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

10.03.00	
REC'D 28 APR 2000	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 3月15日

④

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第068146号

出 願 人

Applicant (s):

松下電器産業株式会社

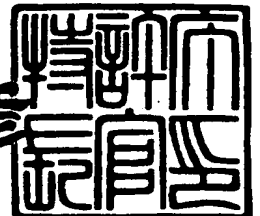
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 4月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3025803

【書類名】 特許願

【整理番号】 2032410088

【提出日】 平成11年 3月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 7/24

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
                                会社内

    【氏名】 山田 昇

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
                                会社内

    【氏名】 児島 理恵

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
                                会社内

    【氏名】 松永 利之

【特許出願人】

    【識別番号】 000005821

    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100097445

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

    【識別番号】 100103355

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【ブルーフの要否】 不要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学的情報記録媒体とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に、エネルギービームの照射に応じて光学的に検出可能な可逆的相変化を生起する記録層を備え、

前記記録層を形成する記録材料が前記可逆的相変化の一方の相において格子欠陥を含んだ結晶構造をとり、かつ前記格子欠陥の少なくとも一部に前記結晶構造を構成する元素以外の元素を埋め込んだことを特徴とする光学的情報記録媒体。

【請求項 2】 前記格子欠陥を埋める元素が、Te と安定な化学的量論の岩塩形結晶を形成するものであることを特徴とする請求項 1 記載の光学的情報記録媒体。

【請求項 3】 前記格子欠陥を埋める元素のイオン半径を  $R_{im}$ 、前記結晶構造を構成する元素のイオン半径の最小値を  $R_{nc}$  とするとき、

$$0.7 R_{nc} < R_{im} \leq 1.05 R_{nc}$$

であることを特徴とする請求項 1 記載の光学的情報記録媒体。

【請求項 4】 前記格子欠陥を埋める元素の融点を  $T_{im}$ 、前記結晶構造をなす結晶の融点を  $T_{nc}$  とするとき、

$$|T_{im} - T_{nc}| \leq 100^{\circ}\text{C}$$

を満たすことを特徴とする請求項 1 または 3 に記載の光学的情報記録媒体。

【請求項 5】 前記格子欠陥を埋める元素のイオン半径を  $R_{im}$ 、前記結晶構造を構成する元素のイオン半径の最小値を  $R_{nc}$  とするとき、

$$0.7 R_{nc} < R_{im} \leq 1.05 R_{nc}$$

であり、かつ、前記格子欠陥を埋める元素の融点を  $T_{im}$ 、前記結晶構造をなす結晶の融点を  $T_{nc}$  とするとき、

$$|T_{im} - T_{nc}| \leq 100^{\circ}\text{C}$$

を満たすことを特徴とする請求項 1、3、4 の何れかに光学的情報記録媒体。

【請求項 6】 前記格子欠陥を埋める元素の添加濃度を  $D_{im}$ 、前記結晶構造の中の格子欠陥の濃度を  $D_{df}$  とするとき、

$$D_{im} \leq D_{df} \times 1.5$$

であることを特徴とする請求項1または2に記載の光学的情報記録媒体。

【請求項7】 前記Dimが、

$$0.2 \leq \text{Dim} \leq \text{Ddf}$$

を満たすことを特徴とする請求項1、2、6の何れかに記載の光学的情報記録媒体

【請求項8】 前記結晶構造を構成する元素が少なくともGeとTeを含むことを特徴とする請求項1または2に記載の光学的情報記録媒体。

【請求項9】 前記格子欠陥を埋める元素が少なくともAlであることを特徴とする請求項1、3～8のいずれかに記載の光学的情報記録媒体。

【請求項10】 前記格子欠陥を埋める元素がAg、Sn、Pbの中から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする請求項1、2、8の何れかに記載の光学的情報記録媒体。

【請求項11】 前記結晶構造を構成する元素として、さらにSb、Bi、Alから選ばれる少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項8に記載の光学的情報記録媒体。

【請求項12】 前記結晶構造をなす結晶の組成が、GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>擬2元系組成、GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>擬2元系組成、GeTe-Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>擬2元系組成のうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項11に記載の光学的情報記録媒体。

【請求項13】 前記結晶構造を構成する元素がGeとTeとSb、あるいはGeとTeとBiからなり、かつ格子欠陥を埋める元素がAlである請求項1、8、9、11、12の何れかに記載の光学的情報記録媒体。

【請求項14】 前記結晶構造をなす結晶の組成が、GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>擬2元系組成、GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>擬2元系組成のうちの少なくとも1つを含み、かつ格子欠陥を埋める元素がAlであることを特徴とする請求項1または13に記載の光学的情報記録媒体。

【請求項15】 前記結晶の組成が(GeTe)<sub>1-x</sub>(M<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(MはSb、Bi、Alのうちの1つの元素、またはSb、Bi、Alの任意の混合組成)を含み、xの値が0.2 ≤ x ≤ 0.9を満たすことを特徴とする請求項1、1

1、12の何れかに記載の光学的情報記録媒体。

【請求項16】 前記 $x$ の値が $0.5 \leq x \leq 0.9$ を満たすことを特徴とする請求項15記載の光学的情報記録媒体。

【請求項17】 前記記録膜中にさらに $N$ を含むことを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載の光学的情報記録媒体。

【請求項18】 前記 $N$ 原子の濃度 $D_n$ が

$$0.5 \text{ at } \% \leq D_n \leq 5 \text{ at } \%$$

の範囲にあることを特徴とする請求項17記載の光学的情報記録媒体。

【請求項19】 基板上に、エネルギービームの照射に応じて光学的に検出可能な可逆的相変化を生起する記録層を備えた光学的情報記録媒体の製造方法であって、

前記可逆的相変化の一方の相が格子欠陥を含んだ結晶構造をもつ記録材料を用いて前記記録層を形成するステップと、

添加元素によって前記欠陥の少なくとも一部を埋めるステップとを含むことを特徴とする光学的情報記録媒体の製造方法。

【請求項20】 前記記録層はスパッタ法を用いて形成され、前記スパッタ法におけるスパッタターゲットとして、前記結晶構造を構成する元素と前記添加元素を含むターゲットを用いることを特徴とする請求項19記載の製造方法。

【請求項21】 前記ターゲット中に含まれる添加元素が、 $Te$ と安定な化学的量論の岩塩形結晶を形成する元素であることを特徴とする請求項20記載の製造方法。

【請求項22】 前記ターゲット中に含まれる添加元素のイオン半径 $R_{im}$ が、前記結晶構造を構成する元素のイオン半径の最小値を $R_{nc}$ とすると、

$$0.7 < R_{im} \leq 1.05 R_{nc}$$

を満たすことを特徴とする請求項20記載の製造方法。

【請求項23】 前記ターゲット中に含まれる添加元素の融点を $T_{im}$ 、前記結晶構造をなす結晶の融点を $T_{nc}$ とすると、

$$|T_{im} - T_{nc}| \leq 100^\circ\text{C}$$

であることを特徴とする請求項20記載の製造方法。

【請求項 24】 前記ターゲット中に含まれる添加元素のイオン半径  $R_{im}$  と、前記結晶構造を構成する元素のイオン半径の最小値  $R_{nc}$  と、前記結晶構造をなす結晶の融点  $T_{nc}$  と、前記ターゲット中に含まれる添加元素の融点  $T_{im}$  が、

$$0.7 R_{nc} < R_{im} \leq 1.05 R_{nc}$$

及び

$$|T_{im} - T_{nc}| \leq 100^{\circ}\text{C}$$

とともに満たすことを特徴とする請求項 20、22、23 の何れかに記載の製造方法。

【請求項 25】 前記ターゲット中の添加元素の構成比を  $D_{ad}$ 、前記結晶構造の中の格子欠陥の濃度を  $D_{df}$  とするとき、

$$D_{ad} \leq D_{df} \times 1.5$$

であることを特徴とする請求項 20～24 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 26】 前記  $D_{ad}$  が

$$0.2 \leq D_{ad} \leq D_{df}$$

を満たすことを特徴とする請求項 25 記載の製造方法。

【請求項 27】 前記ターゲットが、前記結晶構造をなす結晶を形成する成分として少なくとも Ge 及び Te を含むことを特徴とする請求項 20～26 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 28】 前記ターゲットが、前記格子欠陥を埋める元素として少なくとも Al を含むことを特徴とする請求項 20、22～27 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 29】 前記ターゲットが、前記格子欠陥を埋める元素として Ag、Sn、Pb の中の少なくとも 1 つの元素を含むことを特徴とする請求項 20、21、27 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 30】 前記ターゲットが、前記岩塩形結晶を形成する成分として、さらに Sb、Bi、Al のなかの少なくとも 1 つを含むことを特徴とする請求項 27 記載の製造方法。

【請求項 31】 前記ターゲットの主成分が、 $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$  擬 2 元系組成、 $\text{GeTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$  擬 2 元系組成、 $\text{GeTe}-\text{Al}_2\text{Te}_3$  擬 2 元系組成

のうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項20、27、30のいずれかに記載の製造方法。

【請求項32】 前記ターゲットが、略  $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$  擬2元系組成、 $\text{GeTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$  擬2元系組成のうちの少なくとも1つを含み、しかも添加物としてのAlを含むことを特徴とする請求項20、27～30のいずれかに記載の製造方法。

【請求項33】 前記ターゲットの組成が、略  $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{M}_2\text{Te}_3)_x$  (MはSb、Bi、Alのうちのいずれか1つの元素、あるいはSb、Bi、Alの任意の混合組成) であって、

$$0.2 \leq x \leq 0.9$$

であることを特徴とする請求項32記載の製造方法。

【請求項34】 前記xの値が

$$0.5 \leq x \leq 0.9$$

であることを特徴とする請求項33記載の製造方法。

【請求項35】 スパッタガス中に $\text{N}_2$ ガスを含ませる工程を含むことを特徴とする請求項20～34のいずれかに記載の製造方法。

【請求項36】 N原子の濃度 $D_n$ が

$$0.5 \text{ at \%} \leq D_n \leq 5 \text{ at \%}$$

の範囲にあることを特徴とする請求項35記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レーザー光線照射等の光学的手法によって、高密度、高速度での情報の記録、再生、消去、書き換えが可能な光学記録情報媒体とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】

物質の可逆的相変化に伴う光学特性の変化をメモリとして応用する技術は公知であり、これを応用した技術はDVD-RAM等の相変化光ディスクとして既に



実用に供されている。すなわち、可逆的相変化を生起する記録薄膜層を基板上に備えたディスク媒体を回転させ、これにサブミクロンサイズまで絞り込んだレーザービームを照射することによって信号の記録・再生・書き換えが可能となる。相変化光ディスクの場合には、単一レーザービームによるオーバーライト、すなわち、情報信号に応じて照射するレーザーパワーを高レベルと低レベル間の2値間で変調して照射すると、高パワーで照射された部分ではアモルファス相が生じ、低パワーで照射された部分では結晶相が生じ、ディスク上にはアモルファス部と結晶部とが交互にならんだ信号列が記録される。アモルファス部と結晶部とでは光の透過率や反射率が異なるので、この信号列に記録膜に変化を与えない程度に弱めたレーザービームを連続照射すると、前記状態変化を透過光量の変化あるいは反射光量の変化として読み取ることができるというものである。

#### 【0003】

このような相変化光ディスクの特徴、すなわち、

1) 1本のレーザービームのみを用いて古い信号を消しながら新しい信号を記録するというオーバーライト動作が可能であること、及び

2) 信号の記録・再生原理がROM媒体と同じく反射率の変化で信号を再生できること、

は、システム構成を簡単にするメリット、汎用性のある装置が実現しやすい等のメリットにつながり、今後ますます普及が進むことが予想される。

#### 【0004】

相変化光ディスクの記録層に適用される記録材料としては、Te、Se、S等のカルコゲン元素をベースとするカルコゲナイド半導体薄膜が一般的である。例えばGe-Sb-Te系材料、Ag-In-Sb-Te系材料、In-Sb-Te材料等が研究されており、なかでもGe-Sb-Te系材料は高速の相転移が可能であって、繰り返しによっても相分離や偏析を生じない位という特長を有し、最も広く研究されている (N. Yamada et al. Jpn. J. Appl. Phys. 26, Suppl. 26-4, 61 (1987))。

#### 【0005】

相変化材料に一般的な課題としては、オーバーライトに繰り返しに伴う物質移動

現象が知られている。すなわち、オーバーライトによって記録膜を構成する物質がわずかづつではあるが一定方向に流動を生起し、大きな繰り返しの後には膜厚の局所的なむらができてしまうというものである。これを抑制する試みの内で、記録層に添加物を行うという方法が幾つか開示されている。1つは、成膜時にN<sub>2</sub>ガス添加を行うというもので(特開平4-10979)、その後、高融点の窒化物が記録膜の界面に析出し流動を妨げるというメカニズムが発表されている(R. Kojima et al. Jpn.J.Appl. Phys. 37 Pt.1, No.4B, 2098(1998))。また、特開平8-127176では、記録材料よりも高融点の材料を添加し、高融点材料が低融点材料層の中に点在するような構成をとることでオーバーライトを繰り返した際に生起する物質移動現象を抑制し性能を向上するという開示が行われている。また特開平7-214913はGe-Sb-Te膜にPt、Au、Cu、Niをわずかに添加することで繰り返し性能を低下させずに、アモルファス相の安定化を向上するという効果を開示している。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、最近では世代の異なるメディア間での互換を維持する必要性から、同じ性能の光学ヘッド(同一波長のレーザビーム、同一開口数の対物レンズ)を用いて、より密度の高い記録を行うことが要求されてきている。記録密度を高めるためには記録マークのサイズを小さくする必要があるが、記録マークのサイズが小さくなればなるほど再生される信号強度は低下しノイズの影響を受けやすくなる。すなわち、繰り返し記録を行った際に、これまでは問題にならなかったようなわずかな変動が読みとりエラーを引き起こすことになり、書き換えの繰り返し可能な回数が実質的に低下するという結果につながる。とくに、記録再生用のレーザビームを案内するために基板上に形成した凹凸溝トラックの溝部(光入射側から見て近い側)とランド部(溝間)のいずれにも記録を行う、いわゆるランドグループ記録の場合には、両者の間で熱的条件、光学的条件が異なるために、とくにランド部での繰り返し性能が低下しやすいという課題がある。本願発明は、上記課題を解決し、より書き換えの繰り返し回数が大きな記録材料の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本願発明は上記課題を解決する手段として、レーザ照射によって生起される結晶相が必然的に格子欠陥を含むような材料をベースとし、このベース材料に、その格子欠陥を補うことが可能な元素添加を行い、添加元素を前記格子欠陥に埋め込むことでベース材料の特性を根底から変化させる。

【0008】

この際、レーザ照射によって可逆的相変化を生起する材料としては、結晶構造が格子欠陥を含む構造を有する例えば岩塩形（NaCl形）が用いられ、前記格子欠陥の少なくとも一部に前記岩塩形構造の基本を成す元素以外の原子を埋め込んだものを用いることが好ましい。

【0009】

この際、前記格子欠陥を埋める元素としては、その元素がTeとその元素を含む熱的に安定な化学量論的化合物組成であって、岩塩形の結晶構造を形成するものであることが望ましい。

【0010】

あるいは、この格子欠陥を埋める元素としては、前記格子欠陥を埋める元素のイオン半径を $R_{im}$ 、前記岩塩形結晶を構成する元素のイオン半径の最小値を $R_{nc}$ とすると、 $R_{im}$ が $R_{nc}$ になるべく近いこと、例えば $0.7 < R_{im} \leq 1.05 R_{nc}$ とすることが好ましい。

【0011】

また、前記格子欠陥を埋める元素の融点を $T_{im}$ 、前記岩塩形結晶の融点を $T_{nc}$ とすると、 $T_{im}$ と $T_{nc}$ はなるべく近いこと、例えば $|T_{im} - T_{nc}| \leq 100^\circ\text{C}$ を満たすことが好ましい。

【0012】

また、前記格子欠陥を埋める元素の添加濃度を $D_{im}$ 、前記岩塩形結晶中の格子欠陥の濃度を $D_{df}$ とすると、 $D_{im} \leq D_{df} \times 1.5$ であることが好ましく、さらには $0.2 \leq D_{im} \leq D_{df}$ であることがより好ましい。

【0013】

また、前記岩塩形結晶を構成する元素としては、GeとTeを含むことが好ましく、さらにSb、Bi、Alから選ばれる少なくとも1つを含むことが好ましい。なかでも、前記岩塩形結晶の組成が、 $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 擬2元系組成、 $\text{GeTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 擬2元系組成、または $\text{GeTe}-\text{Al}_2\text{Te}_3$ 擬2元系組成またはこれらの混合物に略一致することが好ましい。

## 【0014】

また、前記岩塩形結晶を構成する元素がGe、Te、Sbを含む場合、あるいはGe、Te、Biを含む場合には、格子欠陥を埋める元素が少なくともAlであることが好ましい。あるいはこの元素は、Ag、Pb、Snのいずれかであることが好ましい。

## 【0015】

なかでも、前記岩塩形結晶の組成が、 $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 擬2元系組成、 $\text{GeTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 擬2元系組成、またはこれらの混合物に略一致し、かつ格子欠陥を埋める元素がAlであることが好ましい。

## 【0016】

また、前記岩塩形結晶の組成が、 $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{M}_2\text{Te}_3)_x$   $0.2 \leq x \leq 0.9$  (MはSb、BiまたはAlから選ばれるいずれか1つの元素、またはこれらの任意の混合組成とする) に略一致することが好ましく、さらに  $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{M}_2\text{Te}_3)_x$   $0.5 \leq x \leq 0.9$  に略一致する方がより好ましい。

## 【0017】

また、記録膜中には、さらにNを含むことが記録感度を向上するうえで好ましい。N原子の濃度 $D_n$ が  $0.5 \text{ at} \% \leq D_n \leq 5 \text{ at} \%$  の範囲にあることがさらに効果的であって好ましい。

## 【0018】

製造方法としては、スパッタによる方法が望ましい。

## 【0019】

詳しくは、岩塩形結晶を構成する成分とその中に含まれる格子欠陥を埋める元素とを含むターゲットからスパッタすることがさらに好ましい。

## 【0020】

ターゲットは岩塩形結晶をつくる元素として、少なくともGeとTeを含むことが好ましく、さらにAl、Sb、Biのいずれかを含むことが好ましい。また、格子欠陥を埋める元素としてとくAg、Sn、Pb、Alが好ましいが、とくにAlが優れている。その際、ArとN<sub>2</sub>を含むガス雰囲気中でスパッタすることがさらに好ましい。

## 【0021】

## 【発明の実施の形態】

本発明の実施形態を、代表的な組成であるGe-Sb-Te系材料を用いて説明する。Ge-Sb-Te材料がレーザ照射によって準安定的に面心立方構造に結晶することは、既に報告されているが(N. Yamada et al., J. Appl. Phys. 69(5), 2849 (1991))、最近の著者の研究(MRS-Bulletin, 21(9), 48(1996))によれば、あるいは野中等の研究(第10回相変化記録シンポジウム講演論文集P63)によれば、前記準安定相では多くの格子欠陥(vacancy)が必然的に含まれることが明らかになった。すなわち、代表的組成としてGe<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>の化学的量的化合物組成について説明すると、この材料の準安定相はNaCl形であり、図1に示すように、Cl原子に相当する格子位置(4bサイト)はすべてTe原子1が占め、Na原子に相当する格子位置(4aサイト)をGe原子2とSb原子3とが組成比に応じてランダムに占めることになる。ところが、Ge原子とSb原子を合わせた数はTe原子の数よりも大きいため、必然として4aサイトには、20%ほどの格子欠陥4(全サイトの10%程度)ができることになる。この格子欠陥の位置もランダムに存在している(図中の位置は意味がない)。

## 【0022】

従来、このGe-Sb-Te系材料は組成を変化させても、ほぼ同一の面心立方構造を有する結晶になると考えられていたが、ごく最近の筆者らの研究によれば、この欠陥を埋めようとして、例えばGe<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>+xTe<sub>5</sub> (0<x≤1)のような形でSb濃度を添加しても、Sb原子は結晶格子には入らず、添加したSb原子は結晶粒子の界面に別の構造(その1つとしてアモルファス構造もある)で存在することがわかってきた。すなわち、詳細なX線回折法による観測結果で

は、化学的量論組成 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜にSbを加えても、そのSb原子は結晶格子には入りきらず、結果として、結晶状態における記録膜の構造は $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 結晶とSbの2相共存となる。レーザ結晶化の場合には、Sbはアモルファスで存在する。すなわち、記録膜の特性を決定している材料組成の基本はあくまでも $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、もしくはわずかにSbが加わった構造であって、添加したSbは結晶化時に結晶粒を分断して結晶成長を抑制する等、ある意味では間接的な役割を担っている。この効果は、Sbばかりでなく、Pt、MO、W、Cr、Pd等の他の元素でも同様に観測され、特に高融点材料の場合には結晶化を抑制する効果が顕著であった。例えば、特開平7-214913ではPdの添加料が2at%を越えると結晶化が困難になるという旨の記載が開示されているが、ここで示されたわずかの添加物で急激な特性変化を生起するという事実は、Pdは格子欠陥に入ることなく存在する、すなわち、アモルファス相は均一相であっても、結晶相はPdとGe-Sb-Teとに分離しているという傍証であると考えられる。Pdがわずかな間は目立たないが、濃度が2%程度になると、高融点材料であるPdの特性が顕著になり、原子の動きを束縛して結晶化を困難にするものと考えられる。

## 【0023】

すなわち、添加物によって広くかつ連続的に特性を変化させようとするならば、添加物元素は結晶格子の中に入り込むものであること、特に別の構造として結晶相を生じないことが重要であると考えられる。また、別の観点からは、格子欠陥を有用な原子で埋めておくことで、入っては困る原子の進入を防ぐことができるという効果も生じる。筆者らは、上記観点から記録材料を見直した結果、一定条件を満たせば、添加元素が結晶格子の中に入り込み連続的な特性制御が精度高く実現できることを見いだした。発想を変えて考えれば、単一相であって、しかも格子欠陥を必然として含む母材料があれば、別の元素をうまくその格子欠陥を埋めることで従来にない特性が得られる。

## 【0024】

材料としての条件の第1は、まず、格子欠陥を多く含む母材料を得ることであるが、 $\text{GeTe}-\text{M}_2\text{Te}_3$  (Mは例えばSb、Si、Al等) で表すことが可能

な材料。例えば、 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 系組成を中心とする $\text{Ge-Sb-Te}$ 系材料や $\text{GeTe-Bi}_2\text{Te}_3$ 系組成を中心とする $\text{Ge-Bi-Te}$ 材料、あるいは、 $\text{GeTe-Al}_2\text{Te}_3$ 系を中心とする $\text{Ge-Te-Al}$ 系材料においては格子欠陥を含む結晶相が準安定相として出現する。また、これらの混合物組成 $\text{Ge-Sb-Bi-Te}$ 系や $\text{Ge-Sb-Al-Te}$ 、 $\text{Ge-Bi-Al-Te}$ 、 $\text{Ge-Sb-Bi-Al-Te}$ の場合にも同じく格子欠陥を含む結晶相が準安定相として出現することがわかった。さらに、 $\text{Te}$ の一部を $\text{Se}$ で置き換えた $\text{Ge}(\text{Te}, \text{Se})-\text{M}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ 材料、例えば $\text{Ge-Te-Se-Sb}$ 、 $\text{Ge-Te-Se-Bi}$ 、 $\text{Ge-Te-Se-Sb-Bi}$ 、 $\text{Ge-Te-Se-Al}$ 、 $\text{Ge-Te-Se-Sb-Al}$ 、 $\text{Ge-Te-Se-Bi-Al}$ 、 $\text{Ge-Te-Se-Sb-Bi-Al}$ 等の場合にも同様の構成が得られた。また、 $\text{Ge}$ の一部を $\text{Sn}$ や $\text{Pb}$ で置き換えた $\text{Ge-Sn-Te-Sb}$ 、 $\text{Ge-Sn-Te-Sb-Al}$ 、 $\text{Ge-Pb-Te-Sb}$ 、 $\text{Ge-Pb-Te-Sb-Al}$ 等の場合にも同様の効果が得られた。また、これらに $\text{N}$ を含ませた系においても同様な構造が得られた。

#### 【0025】

これらは、いずれも準安定的に面心立方形構造（岩塩形構造）に結晶するが、既に述べたように、岩塩形構造の4bサイトは $\text{Te}$ （又は $\text{Se}$ ）が占め、4aサイトを他の元素 $\text{M}$ が占めることになるとすると、 $\text{Te}$ （又は $\text{Se}$ ）の原子数は、 $\text{M}$ の原子数よりも多いため必然として4aサイトには格子欠陥が生じることになる。この格子欠陥を、前記 $\text{Sb}$ や $\text{Pd}$ 等の元素で埋めることができないという理由はまだ明確ではないが、岩塩形の準安定相が成立する条件として、内部に一定の格子欠陥が必須であることが考えられる。すなわち、欠陥を埋めようとする、全体のエネルギーが高くなってしまい、岩塩形構造を保てなくなるということが予想される。

#### 【0026】

筆者らは、様々な分析や実験を積み重ねた結果、格子を埋めることのできる元素と埋めることのできない条件とが存在し、それにはイオン半径が重要であるらしいことをつきとめた。より具体的にいうと、母材料を構成する元素の中で、例

例えば4aサイトに格子欠陥がある場合には、4aサイトを占めている元素の中で最も小さいイオン半径を有する元素のイオン半径を $R_{nc}$ 、添加元素のイオン半径を $R_{im}$ とすると、 $R_{im}$ が $R_{nc}$ に十分近ければ前記母材料の欠陥格子を埋めやすい。例えば丸善株式会社発刊の改訂3版化学便覧基礎編IIによれば、配位数6の場合、 $Ge^{4+}$ イオンのイオン半径は0.67であるが、 $Sb^{5+}$ イオンのイオン半径は0.74  $\mu m$ 、 $Te^{2-}$ イオンのイオン半径は2.07  $\mu m$ であり、 $Ge-Sb-Te$ 系の場合には、この中で4aサイトの原子である $Ge$ と $Sb$ の内、イオン半径の小さい方である $Ge$ イオンと同程度またはあまり小さくなりすぎない範囲で、それ以下のイオン半径を有する元素であれば格子の中に入りやすい。

## 【0027】

岩塩形構造中の原子は6配位と考えられる。表1に配位数が6で0.67近傍のイオン種をイオン半径の順にならべた。 $Ge^{4+}$ イオンのイオン半径は0.67であるが、その70%程度のパナジウムイオン $V^{5+}$ から、105%程度の $Ni^{3+}$ イオンくらいの範囲であれば、格子中に入る可能性が大きい。すなわち、 $V$ 、 $S$ 、 $Si$ 、 $P$ 、 $Be$ 、 $As$ 、 $Se$ 、 $Ge$ 、 $Mn$ 、 $Re$ 、 $Al$ 、 $Co$ 、 $Te$ 、 $Cr$ 、 $Ni$ が有効である。

## 【0028】

もちろん、格子を埋めることのできる元素であれば、この限りではなく、前記条件は入りやすさの十分条件にすぎないことはいうまでもない。例えば岩塩形構造をとる化合物をつくる元素の場合には格子に入りやすいことが観測できている。具体的には $AgSbTe_2$ を作る $Ag$ の場合、 $SnTe$ をつくる $Sn$ の場合、 $PbTe$ をつくる $Pb$ の場合等は格子に入ることが観測できた。

## 【0029】



【表 1】

各種イオン種のイオン半径と元素の融点

No.	配位数 6 の イオン種	イオン半径 (Å)	元素の融点 (°C)	No.	配位数 6 の イオン種	イオン半径 (Å)	元素の融点 (°C)
1	N5+	0.27	-209.88	41	Ta5+	0.78	2990
2	V5+	0.5	1890	42	Mn3+h	0.79	1240
3	S4+	0.51	112.8	43	Co2+H	0.79	1490
4	Si4+	0.54	1410	44	Fe3+h	0.79	1540
5	P3+	0.58	44.1	45	Tc4+	0.79	2170
6	Be2+	0.59	1280	46	Mo4+	0.79	2620
7	As5+	0.6	817	47	W4+	0.8	3400
8	Se4+	0.64	217	48	Mn2+H	0.81	1240
9	Ge4+	0.67	937.4	49	Ti3+	0.81	1660
10	Mn4+	0.67	1240	50	Rh3+	0.81	1970
11	Re7+	0.67	3180	51	Ru3+	0.82	2310
12	Al3+	0.68	660.37	52	Ir3+	0.82	2410
13	Co3+H	0.69	1490	53	Nb4+	0.82	2470
14	Fe3+H	0.69	1540	54	Ta4+	0.82	2990
15	Cr4+	0.69	1860	55	Sn4+	0.83	231.96
16	Re6+	0.69	3180	56	Ni2+	0.83	1450
17	Te6+	0.7	449.5	57	Mo3+	0.83	2620
18	Ni3+H	0.7	1450	58	Hf4+	0.85	2230
19	As3+	0.72	817	59	Mg2+	0.86	648.8
20	Mn3+H	0.72	1240	60	Zr4+	0.86	1850
21	V4+	0.72	1890	61	Nb3+	0.86	2470
22	Mo6+	0.73	2620	62	Ta3+	0.86	2990
23	Sb5+	0.74	630.74	63	Ge2+	0.87	937.4
24	Ni3+h	0.74	1450	64	Cu2+	0.87	1083.4
25	Rh4+	0.74	1970	65	U5+	0.87	1132.3
26	W6+	0.74	3400	66	Cr2+H	0.87	1860
27	Co3+h	0.75	1490	67	Zn2+	0.88	419.58
28	Fe2+H	0.75	1540	68	Se3+	0.88	1540
29	Ti4+	0.75	1660	69	Co2+h	0.89	1490
30	Mo5+	0.75	2620	70	Li+	0.9	180.54
31	Ga3+	0.76	29.78	71	Bi6+	0.9	271.3
32	Pd4+	0.76	1550	72	Sb3+	0.9	630.74
33	Cr3+	0.76	1860	73	Pd3+	0.9	1550
34	Ru4+	0.76	2310	74	Cu+	0.91	1083.4
35	W5+	0.78	3400	75	Pb4+	0.92	327.502
36	Pt4+	0.77	1770	76	Fe2+h	0.92	1540
37	Ir4+	0.77	2410	77	V2+	0.93	1890
38	Os4+	0.77	3045	78	In3+	0.94	156.61
39	V3+	0.78	1890	79	Pt2+	0.94	1770
40	Nb5+	0.78	2470	80	Cr2+h	0.94	1860

【0030】

格子を埋めることができるか否かということとならんで、添加元素として大切な要件には融点がある。相変化光ディスクでアモルファスマークを形成する場合には記録膜を溶融した後急冷するというプロセスが必要であるが、この際には添加物の融点と記録膜全体の融点（より好ましくは構成するすべての元素の融点

）が近いことが望ましい。例えば、添加物の融点が全体の融点とかけ離れて高い場合には、溶融－固化を繰り返すあいだに相分離が進行しやすく、たとえイオン半径が近くても格子の中に安定して存在することは難しくなる。すなわち、相分離が起こり、添加物の多く含まれる領域とわずかしかな含まない領域が生じる。融点の差はなるべく小さいことが望ましいが、100℃程度の差であれば、相分離を生じることなく、格子欠陥を埋めることが可能である。あるいは、例え単一相を形成しなくても非常に均一な混合相を形成することが可能となる。ここで、Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>の場合を考えると、その融点は約630℃くらいであるから、添加物の融点としては530℃から730℃くらいの間にあることが望ましい。

【0031】

表2は、前記6配位のイオンを形成する元素を融点の低い順にならべたものである。この表からNo. 25のSbからNo. 32のBaまでが、この範囲に入る。すなわち、Sb、Pu、Mg、Al、Baが有効である。

【0032】

【表 2】

各種元素の融点とイオン種のイオン半径

No.	配位数 6 の イオン種	イオン半径 (Å)	元素の融点 (°C)	No.	配位数 6 の イオン種	イオン半径 (Å)	元素の融点 (°C)
1	Cs+	1.81	28.4	41	Ge2+	0.87	937.4
2	Ga3+	0.76	29.78	42	Ge4+	0.67	937.4
3	Rb+	1.66	38.89	43	Ag+	1.29	961.93
4	P3+	0.58	44.1	44	Ag2+	1.08	961.93
5	K+	1.52	63.65	45	Nd3+	1.12	1020
6	Na+	1.18	97.81	46	Ac3+	1.26	1050
7	S2-	1.7	112.8	47	Au+	1.51	1064.43
8	S4+	0.51	112.8	48	Cu+	0.91	1083.4
9	I-	2.06	113.5	49	Cu2+	0.87	1083.4
10	In3+	0.94	156.61	50	U3+	1.17	1132.3
11	Li+	0.9	180.54	51	U4+	1.03	1132.3
12	Se2-	1.84	217	52	U5+	0.87	1132.3
13	Se4+	0.64	217	53	Mn2+H	0.81	1240
14	Sn4+	0.83	231.96	54	Mn2+H	0.97	1240
15	Bi3+	1.17	271.3	55	Mn3+H	0.72	1240
16	Bi6+	0.9	271.3	56	Mn3+H	0.79	1240
17	Tl+	1.64	303.5	57	Mn4+	0.67	1240
18	Tl3+	1.03	303.5	58	Be2+	0.59	1280
19	Cd2+	1.09	320.9	59	Gd3+	1.08	1310
20	Pb2+	1.33	327.502	60	Dy3+	1.05	1410
21	Pb4+	0.92	327.502	61	Si4+	0.54	1410
22	Zn2+	0.88	419.58	62	Ni2+	0.83	1450
23	Te2-	2.07	449.5	63	Ni3+H	0.7	1450
24	Te6+	0.7	449.5	64	Ni3+H	0.74	1450
25	Sb3+	0.9	630.74	65	Co2+H	0.79	1490
26	Sb5+	0.74	630.74	66	Co2+H	0.89	1490
27	Pu3+	1.14	639.5	67	Co3+H	0.69	1490
28	Pu4+	1	639.5	68	Co3+H	0.75	1490
29	Mg2+	0.86	648.8	69	Y3+	1.04	1520
30	Al3+	0.68	660.37	70	Sc3+	0.88	1540
31	Ba2+	1.49	725	71	Fe2+H	0.75	1540
32	Sr2+	1.32	769	72	Fe2+H	0.92	1540
33	Ce3+	1.15	799	73	Fe3+H	0.69	1540
34	Ce4+	1.09	799	74	Fe3+H	0.79	1540
35	As3+	0.72	817	75	Pd2+	1	1550
36	As5+	0.6	817	76	Pd3+	0.9	1550
37	Eu2+	1.31	822	77	Pd4+	0.76	1550
38	Eu3+	1.09	822	78	Lu3+	1	1660
39	Ca2+	1.14	839	79	Ti2+	1	1660
40	La3+	1.17	921	80	Ti3+	0.81	1660

【0033】

すなわち、例えば  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  組成であれば、2つの条件を同時に満足することができ、安定な元素としてとくに Al が格子欠陥を埋める元素として優れた特性を発揮する。 $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$  系の場合には、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  の場合と同様のことが成立している。この系の融点は  $593^\circ\text{C} \sim 725^\circ\text{C}$  の範囲で連

続した変化をしているが、ここでもとくにAlが優れた効果を発揮した。これ以外にも、前記材料組成の内のGeとTeをベースとするものは、いずれも同様にAlが格子欠陥を埋める元素として最も効果的であった。

#### 【0034】

図2は本発明の光学的情報記録媒体のより具体的な実施構成例を示したものであって、光透過性の基板としてポリカーボネイト樹脂やアクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ガラス板等の基板5上に上述した構成を持つ記録層6を形成した媒体構成を基本とし、その記録層の少なくともいずれかの側に保護層7、8を形成したもの、保護層の上部に反射層9を形成したもの、最上層にオーバコート10を施したものの、オーバコートに替えて接着層11を介して保護板12を張り合わせたものがある。基板表面には、記録再生に用いるレーザビームをガイドするために、スパイラル状あるいは同心円状の凹凸の溝トラック、ピット列、トラックアドレス等を形成することができる。

#### 【0035】

保護層に用いられる材質は誘電体材料が一般的であって、従来の光ディスク媒体において保護層として提案されているものは、そのまま適用することが可能である。例えばAl, Mg, Si, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, Ge等の酸化物単独または複合酸化物等からなる材料層、Al, B, Nb, Si, Ge, Ta, Ti, Zr等の窒化物あるいは窒酸化物からなる材料層、ZnS, PbS等の硫化物、ZnSe等のセレン化物、SiC等の炭化物、CaF<sub>2</sub>, LaF等のフッ化物、あるいはこれらの間の混合物、例えばZnS-SiO<sub>2</sub>, ZnSe-SiO<sub>2</sub>等を用いることができる。

#### 【0036】

反射層には、主として金属が用いられ、Au, Al, Ag, Cu, Ni, Cr, Pd, Pt, Si, Geあるいは、これらの間の合金としてAu-Cr, Ni-Cr, Al-Cr, Al-Ta, Al-Ti, Ag-Pd, Ag-Pd-Cu, Si-W, Si-Ta等を用いることができる。

#### 【0037】

オーバコート層としては、例えば光硬化性の樹脂を用いることができる。接着

剤としては紫外線硬化樹脂等の光硬化性の樹脂やホットメルト接着剤等を用いることができる。保護板は基板と同じものを用いることができる。記録層を形成した側からレーザ光を照射して記録再生を行うことを前提にした構成の場合には、基板としては必ずしも透明である必要なく、前記の基板材料以外にもAlやCu等の軽金属またはこれらをベースにした合金板や $Al_2O_3$ 、 $MgO_2$ 等のセラミックス板等も用いることができる。この時には、基板上に形成する各層の順番は通常の場合の逆になる。

## 【0038】

また、最上層には、光ヘッドとの接触による破壊を防ぐ目的で、表面層13を構成することができるが必須ではない。表面層としては、ダイヤモンドライクカーボン等や高分子材料からなる潤滑材料を用いることができる。

## 【0039】

記録層と保護層との間の原子拡散を防止する等の理由で、記録層と保護層との少なくとも一方の層間に界面層14、15を形成することができる。界面層としては窒化物、窒素酸化物、炭化物が優れている。例えば、 $Ge-N-(O)$ 、 $Al-N-(O)$ 、 $Si-C-N$ 、 $Si-C$ 等を用いることができる。記録層がアモルファス状態にあるときの光吸収 $A_a$ を結晶状態にあるときの光吸収 $A_c$ よりも相対的に小さくするための方法として記録層の上側保護層7の上側に光吸収層16を用いる構成、記録層の光入射側に半透過性の反射層17を用いる構成も用いることができる。

## 【0040】

光吸収層としてはSiやGeをベースとする合金材料、Teをベースとする合金材料を用いることができる。反射層としては上述の材料をそのまま適用可能であるが、 $SiO_2/ZnS-SiO_2/SiO_2$ のように屈折率の異なる誘電体膜を重ねた構成で代用することもできる。また、これらの多層膜18、19を備えた記録媒体を接着層11で張り合わせた両面記録形の媒体も構成することができる。

## 【0041】

本発明にの記録媒体に適用される多層膜は、通常の薄膜形成方法を用いて形成

することができる。例えばマグネトロンスパッタリング、DCスパッタリング、電子ビーム蒸着、抵抗加熱蒸着、CVD、イオンプレーティング等の方法を用いることができる。特に本発明の記録層の形成には、合金ターゲットを用いたマグネトロンスパッタ法、DCスパッタ法が均質な膜を得る方法として優れていた。

## 【0042】

スパッタに用いるターゲットは、上述の岩塩形構造を形成する材料を主成分として含み、これに格子欠陥を埋める元素を含んだもので構成することができる。例えば、GeとTeとSbとAlを適当な割合で固めたものを用いることができる。ターゲット中の成分比はおおよそ記録膜の組成に一致させるが、装置依存性があるので、その都度、装置に合わせて微調整が必要である。例えば、結晶層にある膜中に含ませる添加物の濃度を $D_{im}$ 、格子欠陥の濃度を $D_{df}$ 、ターゲット中の添加物の濃度を $D_{ad}$ とすると、 $D_{ad} \approx D_{im} \leq D_{df} \times 1.5$ とする。以下、より具体的な例をもって本発明を詳しく説明する。

## 【0043】

## 【実施例】

## (実施例1)

最初の実施例として、本発明の光学的情報記録媒体を形成する方法について述べる。基板として厚さ0.6mm、直径120mm、内径15mmのディスク状のポリカーボネイト樹脂基板を用いた。多層膜が形成される面には、スパイラル状の溝トラックとして深さ70nm、溝部の幅0.74 $\mu$ m、ランド部の幅0.74 $\mu$ mの凹凸溝がほぼ全面に形成されている。情報信号を記録再生するためのレーザビームは、この凹凸形状から得たサーボ信号によってディスク上の任意の位置へと移動できる。基板上に、厚さ150nmの $ZnS:20mol\%SiO_2$ 保護層、厚さ20nmの $Ge_2Sb_2Te_5Al_{0.5}$ 薄膜、厚さ5nmのGeN界面層、厚さ40nmの $ZnS:20mol\%SiO_2$ 保護層、厚さ60nmの $Al_{97}Cr_3$ 合金反射層を順次形成した。保護層には、 $ZnS-SiO_2$ 焼結ターゲットを用い、Arガスをスパッタガスとするマグネトロンスパッタ法、記録層と反射層にはそれぞれの合金ターゲットを用い、ArガスをスパッタガスとするDCスパッタ法、界面層の形成にはGeターゲットを用い、Arガスと $N_2$ ガ

スの混合ガスをスパッタガスとする反応性のマグネトロンスパッタ法を適用した。いずれの場合にも、スパッタガスとして $N_2$ ガスを添加することもできる。成膜終了後、紫外線硬化樹脂をスピンコートし、基板と同じポリカーボネイト板を保護板として張り合わせた後、紫外線ランプを照射して硬化させ、その後このディスクをレーザ照射によって初期結晶化処理を施した。

## 【0044】

## (実施例2)

石英基板上に $Ge_2Sb_2Te_5Al_x$ の組成式で $A:x=0$ 、 $B:x=0.2$ 、 $C:x=0.5$ 、 $D:x=1$ 、 $E:x=1.5$ 、 $F:x=2$ 、 $G:x=2.5$ 、 $H:x=3$ 、の8種類の材料薄膜をDCスパッタ法により形成した。ベース真空度を $1 \times 10^{-6}$  Torrとし、Arを導入して $1 \times 10^{-3}$  Torrとした条件で、カソードと $\phi 100$  mmの合金ターゲット間に100Wのパワーを投入し、厚さ20 nmの薄膜を形成した。これらの試料を $50^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で加熱しながらHe-Neレーザ光線を用いて透過光強度の変化をモニターし、結晶化に伴って透過率が大きく減少する温度を計測した。結果を表3に示す。

## 【0045】

【表3】

Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>薄膜中のAl濃度と結晶化温度・結晶化速度の関係

試料	A	B	C	D	E	F	G	H
Al濃度	0%	2.2%	5.3%	10%	14.3%	18.2%	21.7%	25%
T <sub>x</sub>	180°C	183°C	189°C	200°C	227°C	255°C	305°C	350°C
T <sub>cry</sub>	⊙	⊙	⊙	⊙	○	△	×	×

## 【0046】

結晶温度はAl添加濃度とともに増大するが、試料Eの濃度くらいから勾配が急になる様子を示している。この組成の場合、格子欠陥の濃度D<sub>df</sub>は全体のサイト数の10%であって、各試料でAl原子が格子欠陥を埋める率はD<sub>df</sub>に対して、 $A:0$ 、 $B:0.2 \times D_{df}$ 、 $C:0.5 \times D_{df}$ 、 $D:D_{df}$ 、 $E:1.5 \times D_{df}$ 、 $F:2 \times D_{df}$ 、 $G:2.5 \times D_{df}$ 、 $H:3 \times D_{df}$ であり、各試料で、Al原子の全体組成に占める割合は、 $A:0\%$ 、 $B:2.2\%$ 、 $C:5.3\%$ 、 $D:10\%$ 、 $E:14.3\%$ 、 $F:18.2\%$ 、 $G:21.7\%$ 、 $H:25\%$ である。

## 【0047】

試料C及びDに対して、X線回折を用いた詳細な構造同定をリートベルト法によって行い、いずれの試料でもAlが結晶サイトに入っていることが確かめられた。図3に、その様子を模式的に示した。格子欠陥が添加物によって占められる確率もまたランダムである。試料E、F、G、Hでは結晶格子に入りきらず格子から吐き出された原子が結晶粒子の間に存在することになる。吐き出される原子は必ずしもAlでなく、Alと置き換わる形でSbが出ていく可能性が大きいと思われるが明らかではない。結晶化が生じるに必要なレーザ照射時間はAl濃度とともに長くなることがわかった。表中には、70 ns以下で結晶化した場合を◎、100 ns以下の場合を○、200 ns以下の場合を△、それ以上かかる場合を×で表している。光の有効スポット長を $1/e^2$ で表した場合、現在のDVD-RAMで用いられている光学系は波長が660 nm、対物レンズのNAが0.6であるから、理想的には0.95  $\mu$ m程度になる。このレーザスポットがDVD-RAMに相当する線速度6 m/sで回転しているディスクを横切る時間は、およそ160 nsであるから、○のディスクであれば、現行のDVD-RAMシステムへ適用可能である。また、線速度9 m/s以上のシステムでも対応可能である。◎のディスクならば、さらに高速の線速度12 m/s以上の条件にも対応可能である。

【0048】

(実施例3)

上記実施例1の方法に実施例2の組成を適用し、8枚の光ディスクA～Hを用意した。これらのディスク媒体を線速度9 m/sで回転させ、波長660 nmのレーザダイオードから発した光線をNA0.6の対物レンズを含む光学系を用いてディスク上に集光した。この際、図4に示すように、3T信号から11信号までの信号波形に対応したマルチパルス波形を適用した8-16変調方式(ビット長: 0.3  $\mu$ m)でオーバーライト記録を行った。ピークパワー、バイアスパワーは以下の用にして決めた。まず、振幅の飽和値に対して-3 dBの振幅を与えるパワーに1.3を乗じた値をピークパワーとした。次に、ピークパワーを固定、バイアスパワーを可変として、3T記録を行い、この上に同じパワーで11T記録を行った時の3T信号の減衰比を測定し消去率とした。消去率は徐々に大きく



なり略平坦領域を経て減少するという傾向を示したので、消去率が 20 dB を越える下限パワーと上限パワーの中心値をバイアスパワーとした。表 4 に各ディスクのランド記録時の記録パワー（ピークパワー／バイアスパワー）、C/N、消去率の最大値、ランダム信号を繰り返しオーバーライト記録した時に、ジッター値が 13 % を越えない回数を示す。

#### 【0049】

この結果から、A1 を添加することで消去率が向上し、繰り返し可能な回数が増大することがわかる。A1 添加濃度が格子欠陥の濃度である 10 % 以内である場合には、ディスク B、C、D とともに 30 dB を越える消去率と 10 万回を越える繰り返し回数が得られた。また、C/N、消去率、繰り返し回数とも最も良い数値は A1 添加濃度が格子欠陥の濃度 Ddf と一致する場合に得られることがわかった。また、A1 濃度が格子欠陥の濃度以上になっても、1.5 倍程度までの間は高速結晶化性能が保たれ、ディスク E では無添加の場合よりも大きな繰り返し回数が得られた。添加濃度が大きくなりすぎると結晶化速度が低下する結果として消去率が小さくなりジッターも大きくなる。ディスク G、H では、ジッターは初期から 13 % を越えた。これら、繰り返し性能が改善されたディスクでは物質移動の抑制されていることが観測された。

#### 【0050】

【表 4】

Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 薄膜中の A1 濃度とディスク性能の関係

ディスク	A	B	C	D	E	F	G	H
A1 濃度	0 %	2.2 %	6.3 %	10 %	14.3 %	18.2 %	21.7 %	25 %
パワー mW	10.5/4.5 mW	10.5/4.5 mW	10.5/4.5 mW	10.5/4.5 mW	10.1/4.6 mW	10.0/4.9 mW	—	—
C/N	50 dB	51.5 dB	52 dB	52.5 dB	52.5 dB	52.5 dB	52.0 dB	—
消去率	25 dB	30 dB	34 dB	35 dB	29 dB	21 dB	10 dB	—
回数	3×10 <sup>4</sup>	1×10 <sup>5</sup>	>1×10 <sup>5</sup>	>1×10 <sup>5</sup>	1×10 <sup>5</sup>	2×10 <sup>4</sup>	—	—

#### 【0051】

##### （実施例 4）

上記実施例 1 の記録膜の組成を (GeTe)<sub>x</sub>(Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> とし、x の値を 0～1 の間で変化させた様々なディスクを試作し、それぞれの場合に A1 添加濃度の適正範囲 D1 とその中でも特に優れた最適範囲 D2 を調べた。添加濃度は、

まず0.2%と0.5%で行い、以降0.5%の刻みで1%、1.5%、2%、2.5%……と変化させた。適正範囲は、実施例2と実施例3で示した方法に基づき、繰り返し回数が無添加の場合よりも改善される添加濃度の範囲とした。さらに、最適範囲は繰り返し回数が少なくとも無添加の場合の2倍以上に伸び、かつ、高い結晶化速度が得られる範囲、すなわち150ns以下のレーザー照射で結晶化可能な添加濃度の範囲とした。

## 【0052】

表5に実験結果を示す。表中にはこれらの材料薄膜がレーザー照射によって岩塩形の準安定相を形成すると仮定した場合に、結晶構造の必然として形成される格子欠陥の濃度Ddfの計算結果も示した。表よりわかるように、格子欠陥の濃度Ddfは $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ 擬2元系組成のGeTe側から $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 側に近づくにしたがって増大していく。これに対して、Al添加量の適正範囲は欠陥濃度よりも高い領域まで広がっており、およそ $1.5 \times Ddf$ 程度まで特性向上効果があった。

## 【0053】

【表5】

(GeTe) $\times$ (Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>への最適なAl添加濃度

x値	NaCl構造を仮定した時のDdf	適正範囲のAl濃度：D1	最適範囲のAl濃度：D2	備考
0	16.7%	—	—	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> そのもの
0.1	16.1%	0.2% ≤ D1 ≤ 24.0%	3.0% ≤ D2 ≤ 16.0%	
0.2	15.4%	0.2% ≤ D1 ≤ 23.0%	3.0% ≤ D2 ≤ 15.0%	
0.33	14.3%	0.2% ≤ D1 ≤ 22.0%	3.0% ≤ D2 ≤ 14.0%	GeSb <sub>4</sub> Te <sub>7</sub>
0.5	12.5%	0.2% ≤ D1 ≤ 19.5%	2.0% ≤ D2 ≤ 12.5%	GeSb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>
0.67	10.0%	0.2% ≤ D1 ≤ 16.0%	1.5% ≤ D2 ≤ 11.0%	Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>
0.8	7.1%	0.2% ≤ D1 ≤ 11.5%	0.5% ≤ D2 ≤ 8.5%	
0.9	4.2%	0.2% ≤ D1 ≤ 6.5%	0.2% ≤ D2 ≤ 4.5%	
0.91	3.8%	0.2% ≤ D1 ≤ 6.0%	0.2% ≤ D2 ≤ 4.0%	
1	0%	—	—	GeTeそのもの

## 【0054】

図5は、これらの関係をグラフにしたもので、実線はDdf、 $\square$ は適正範囲の上限値、 $\triangle$ は最適範囲の上限値を示している。最適範囲の上限値は、xの値が小さくてDdfの絶対値が大きな間は、ほぼDdfの値に一致しているが、xの値が大きくなってDdfの値が小さくなると、Ddfよりも20%程度大きめの値を示すよう

になっている。これは、Al 添加物の一部が酸化や窒化を受ける等の結果、結晶格子に入る確率が低下するため、やや多めの添加が必要になるからだと考えられる。

【0055】

(実施例 5)

実施例 4 のディスクにマーク長  $0.3 \mu\text{m}$  の単一周波数信号を 10000 回オーバーライト記録して CN 比を測定した後、温度  $90^\circ\text{C}$ ・湿度  $80\% \text{RH}$  の恒温槽に 200 時間放置した後、同一トラックの CN 比を測定した。結果を表 6 に示す。表中、◎は初期の CN 比が  $50 \text{ dB}$  以上で、かつ 200 時間の加速試験によっても CN 比の低下が  $1 \text{ dB}$  以下であったこと、○は初期の CN 比が  $50 \text{ dB}$  以上で 100 時間の加速試験で CN 比の低下が  $3 \text{ dB}$  以下であったこと、△は初期 CN 比は  $50 \text{ dB}$  以上であったが、加速試験の結果  $3 \text{ dB}$  以上の CN 比低下が観測されたこと、×は初期 10000 回のオーバーライトの間に CN が低下する等の問題を生じたものを示す。

【0056】

【表 6】

Al 添加を行った $(\text{GeTe})_x (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ 系ディスクの加速試験結果										
x	0	0.1	0.2	0.33	0.5	0.67	0.8	0.9	0.91	1
結果	△	△	○	○	◎	◎	◎	◎	×	×

【0057】

(実施例 6)

上記実施例 4 の記録膜の組成を  $(\text{GeTe})_x (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}$  として同様の実験を行い、Al 添加効果及びその適正添加濃度について、同様の結果が得られた。

【0058】

(実施例 7)

上記実施例 4 の記録膜の組成を  $(\text{GeTe})_x (\text{M}_2\text{Te}_3)_{1-x}$  ( $\text{M} : \text{Sb}$  と  $\text{Bi}$  の任意組成の混合物) として同様の実験を行い、Al 添加効果及びその適正添加濃度について、同様の結果が得られた。

## 【0059】

## (実施例8)

記録層の組成を  $(\text{GeTe})_{0.8}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.2}$  に7%のAl添加を行ったものとし、Arガスと $\text{N}_2$ ガスの分圧を変えることにより、膜中のN濃度を変えたディスクを準備した。膜中のN濃度の同定はSIMSを用いて行った。得られたディスクについて、記録パワーを11/5mWとし、線速度9m/sの条件で、ビット長を0.26 $\mu\text{m}$ のランダム信号を記録し、オーバーライト特性を調べた。評価した結果を表6に示す。N添加によって、記録感度が向上することが確認できる。ただし、Nを添加しすぎると光学定数が小さくなり、C/Nが低下した。N添加効果は0.5%からあらわれ、高々5%くらいであることが好ましいことがわかった。

## 【0060】

【表7】

記録薄膜中のN濃度とディスク性能の関係

ディスク	A	B	C	D	E	F	G	H
N濃度	0%	0.1%	0.5%	1%	3%	5%	10%	20%
C/N	51.0 dB	51.0 dB	52.0 dB	52.0 dB	52.5 dB	52.5dB	49.5 dB	45.0 dB
パワー mW	11.5/5.0 mW	11.4/4.9 mW	11.1/4.6 mW	10.8/4.4 mW	10.5/4.1 mW	10.0/4.0 mW	10.0/4.2 mW	10/4.4 mW

## 【0061】

## (実施例9)

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 記録膜に様々な添加物を行い、その記録性を調べた。添加物としてはイオン半径の近い元素からV、S、Si、P、Se、Ge、Mn、Re、Al、Co、Te、Cr、Ni、融点の近い元素としてSb、Pu、Mg、Al、Ba、そしてこれらとは別にAg、Pb、Snを選び、それぞれ5%添加した。実施例1、3に準じてディスクを作成し、オーバーライトの繰り返し性能を調べたところ、イオン半径が近くても融点のかけはなれた元素は、繰り返しの間に相分離が進行した。融点が近くてもイオン半径の離れた元素では、やはり繰り返しによる物質移動劣化が見られた。Pb、Snの場合は繰り返し性能は向上したが結晶化温度の低下が大きかった。Agの場合は、わずかに繰り返し回数の向上が見られたが、相分離も観測された。結局、イオン半径、融点のいずれもが近い

Al 添加を行ったディスクで最も大きな繰り返し回数を得られることが確かめられた。

#### 【0062】

##### (実施例 10)

$\text{Ge}_3\text{Al}_2\text{Te}_6$  記録膜に様々な添加物を行い、その記録性を調べた。添加物としては Te とともに熱的平衡層の岩塩形結晶構造を形成する元素として、Sn、Pb、Ag を選び 5% または 8.5% 濃度分を添加した。実施例 1、3 に準じてディスクを作成し、レーザ結晶部を調べたところ単一相の岩塩形結晶が観測された。また、オーバーライトの繰り返し性能を調べたところ、1 万回以上の繰り返しでも物質移動は観測されなかった。

#### 【0063】

図 6 に実施例 10、11 に示した代表的な実施例についての結晶構造を示す。図中、格子欠陥を含む場合とそうでない場合があるのは、特に意味がなく、組成に依存することを示しているだけである。また、各原子の位置は、Te または Se は 4b サイトに、それ以外と格子欠陥 (vacancy) は 4a サイトを占め、組成に応じた確率で各サイトをランダムに占めている。

#### 【0064】

##### (実施例 11)

上記実施例 4 の記録膜の組成を  $(\text{GeTe})_x(\text{Al}_2\text{Te}_3)_{1-x}$  ( $x=0.67, 0.8$ ) として記録膜を形成し、これにレーザ照射を行って準安定な単一相を得た。実施例 3 に準じてディスク性能を評価したところ、線速 9 m/s でのオーバーライト記録を行うことができた。この組成に Sb または Bi を 3 at% 添加したディスクでは、いずれの場合にも記録感度が 10% 程度高くなることが観測された。

#### 【0065】

##### 【発明の効果】

本発明によって、記録再生の繰り返しによる記録特性や再生特性の変動が小さく、かつ耐候性にも優れた光学的情報記録媒体とその製造方法の提供が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の光学的情報記録媒体に適用する記録膜の原子配置を説明するための結晶構造模式図

【図 2】

本発明の光学的情報記録媒体の構成例を示す断面図

【図 3】

本発明の光学的情報記録媒体に適用する記録膜中の添加元素位置を説明する結晶構造の模式図

【図 4】

本発明の光学的情報記録媒体の記録性能を評価したレーザ光の変調波形を示す図

【図 5】

本発明の光学的情報記録媒体中の格子欠陥濃度と適正添加物濃度の関係を説明する図

【図 6】

本発明の光学的情報記録媒体に適用する記録膜の結晶構造例を示す図

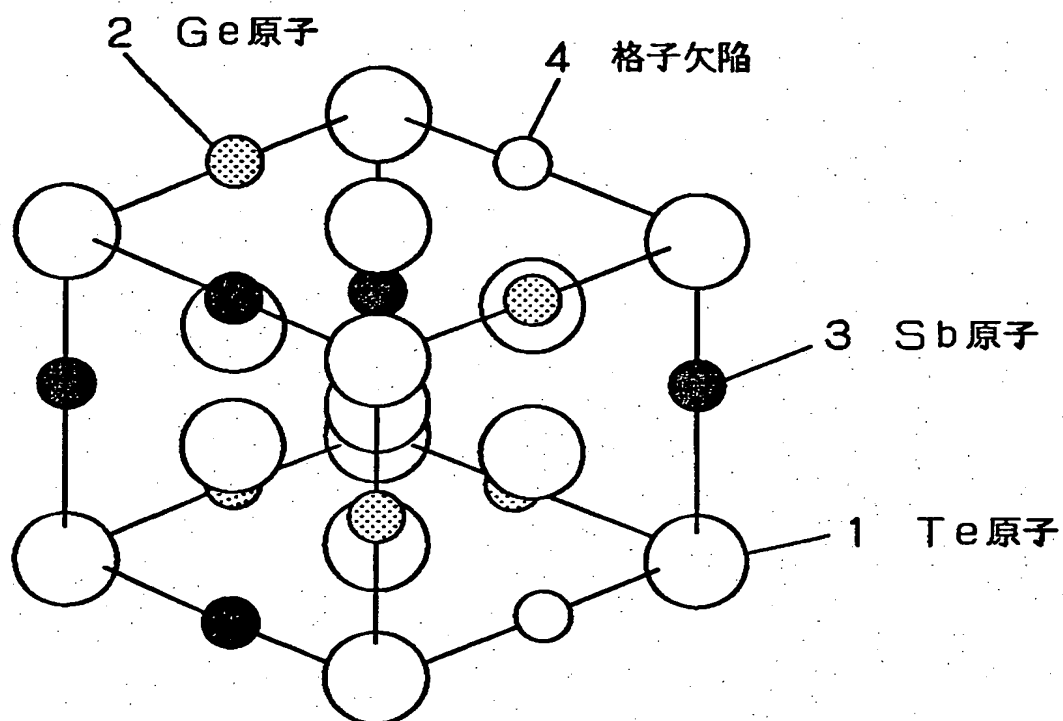
【符号の説明】

- 1 Te 原子
- 2 Ge 原子
- 3 Sb 原子
- 4 格子欠陥
- 5 基板
- 6 記録層
- 7 保護層
- 8 保護層
- 9 反射層
- 10 オーバコート層
- 11 接着層

- 12 保護板
- 13 表面層
- 14 界面層
- 15 界面層
- 16 光吸収層
- 17 半透過性反射層
- 18 多層膜
- 19 多層膜
- 20 格子欠陥を埋める原子

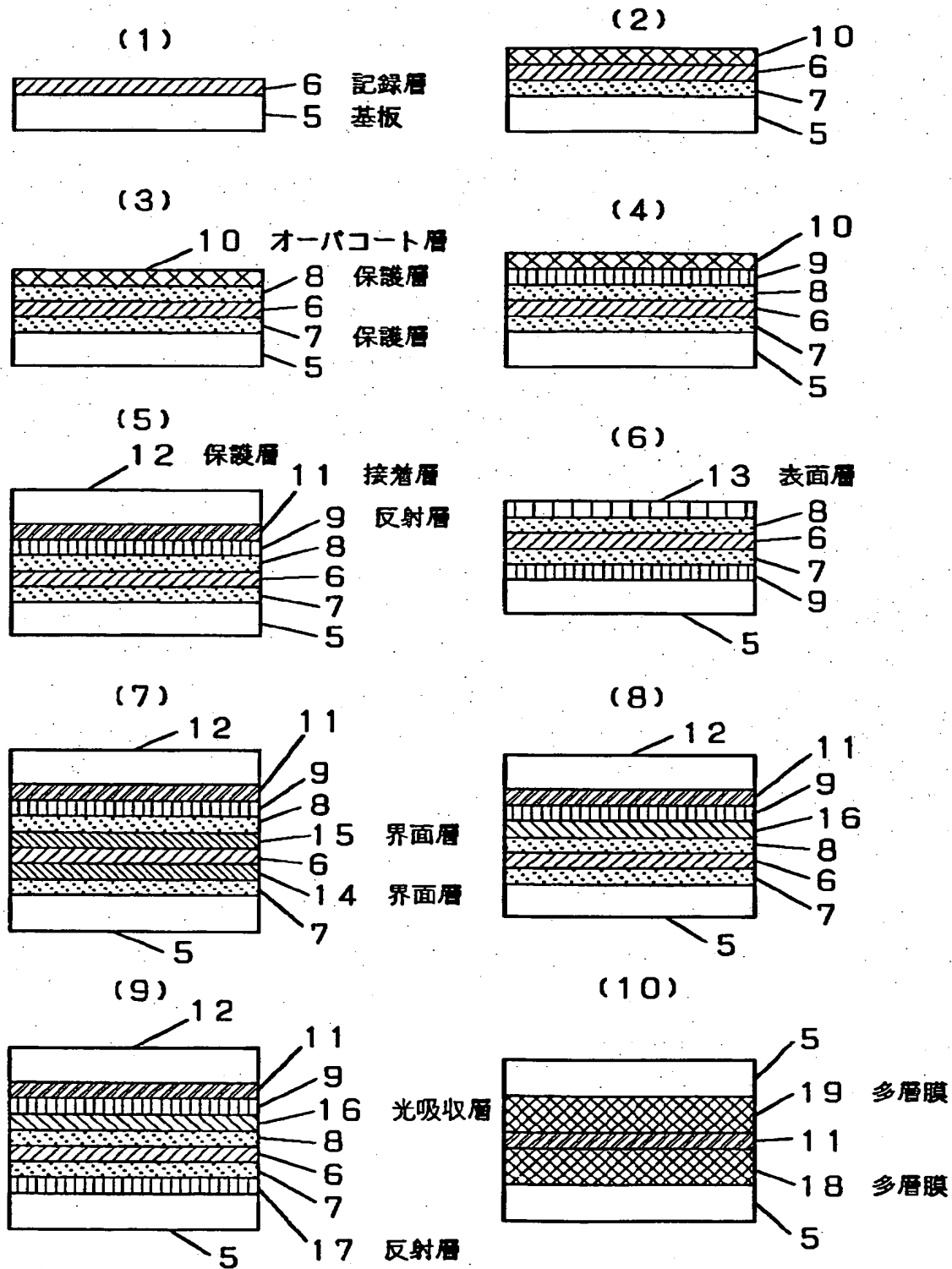
【書類名】 図面

【図1】

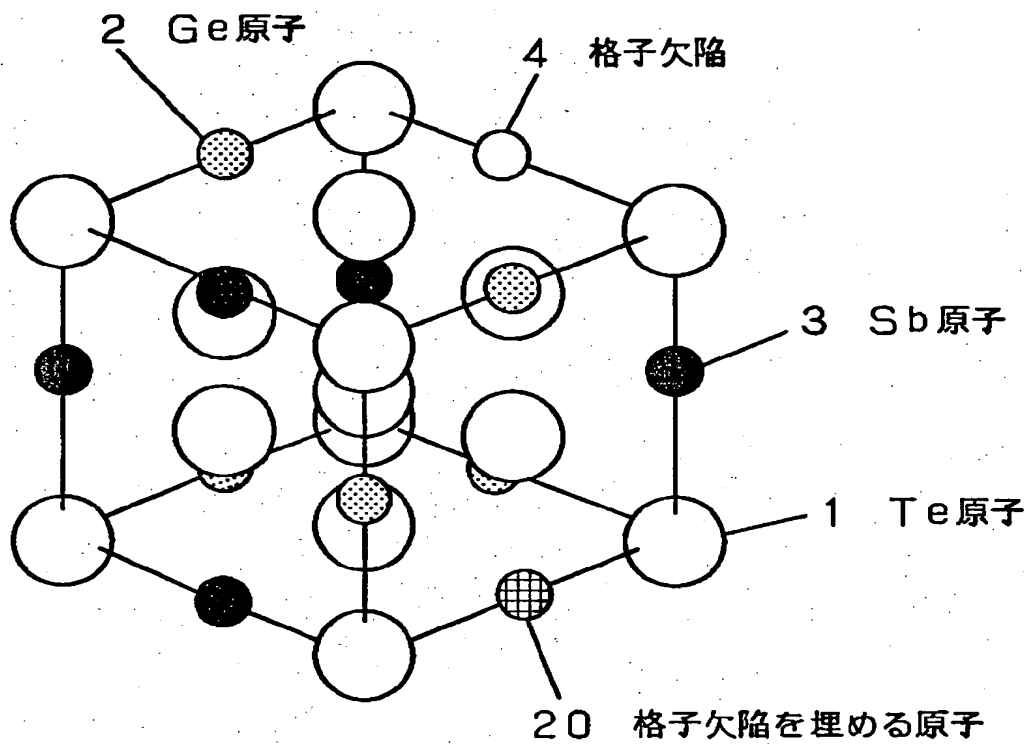




【図2】

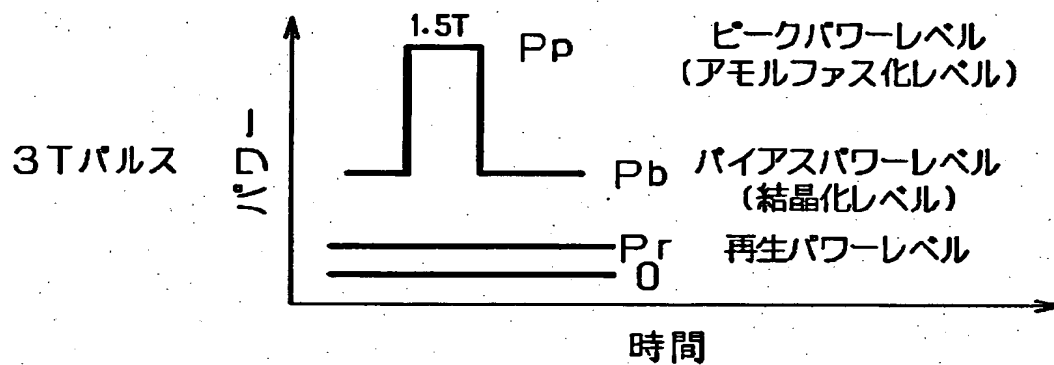


【図3】

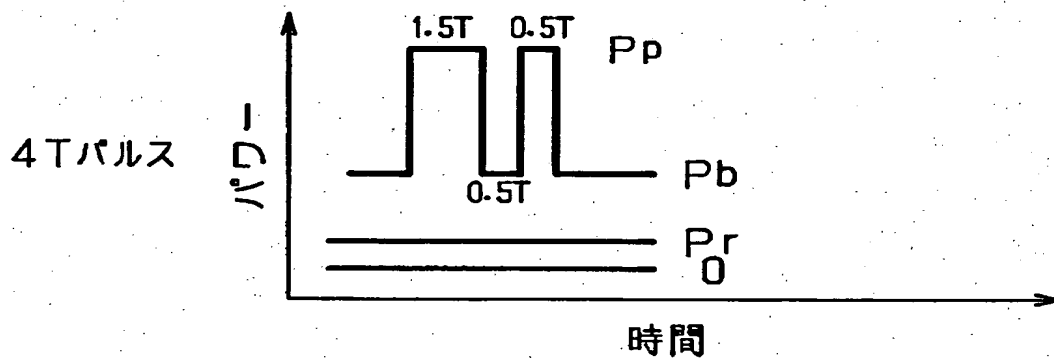


【図4】

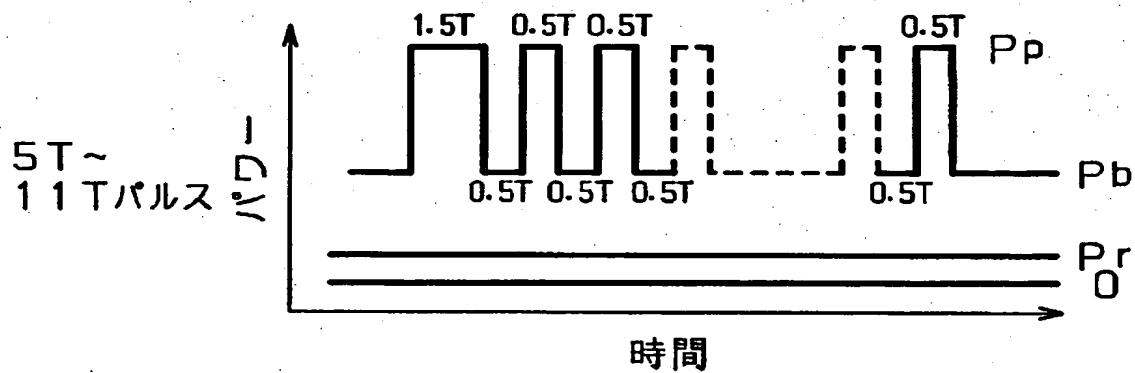
(1)



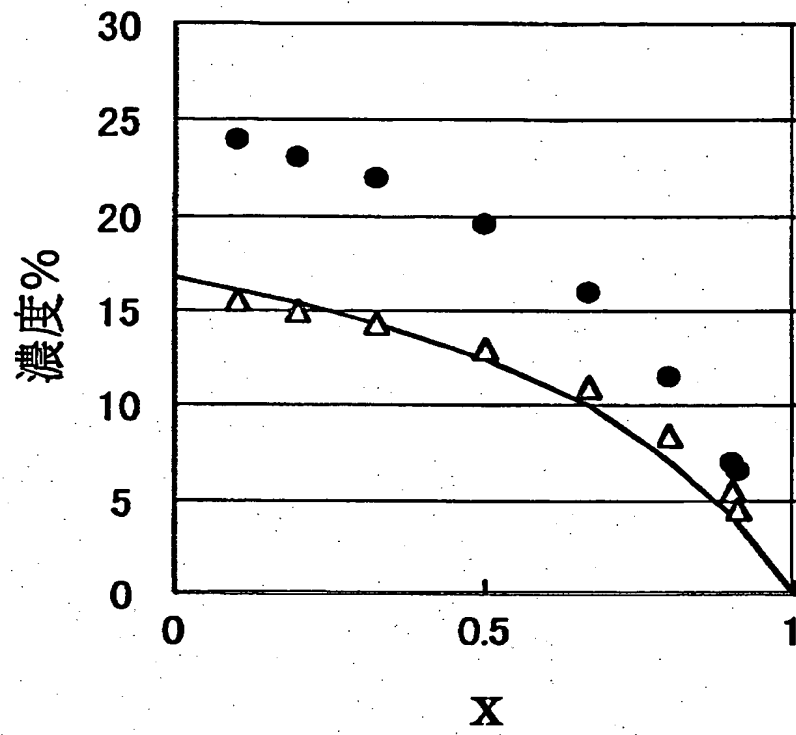
(2)



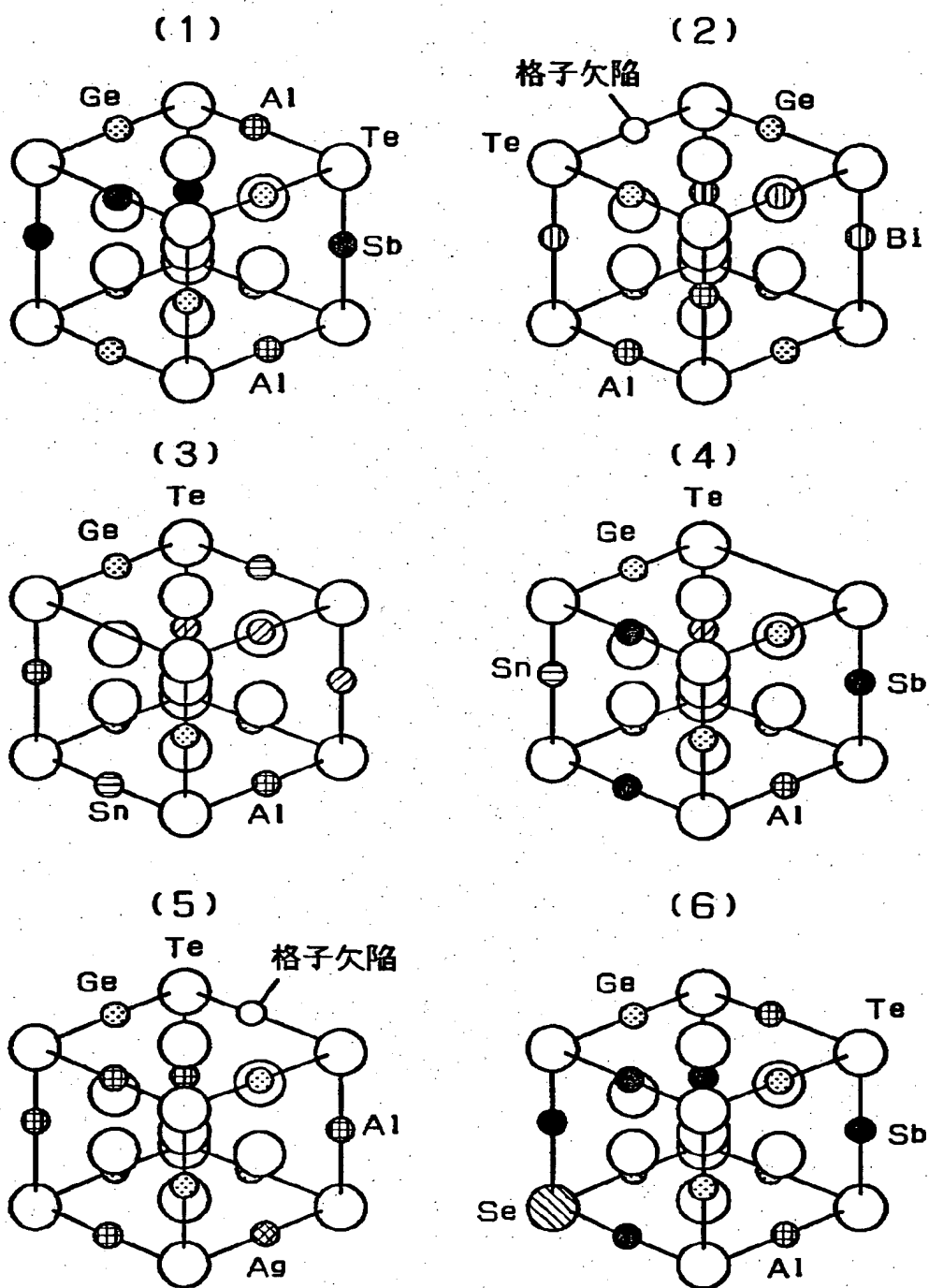
(3)



【図5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 相変化光ディスクのオーバーライト時に生起する物質流動現象を抑制し、多数回のオーバーライトを繰り返した後にも、膜厚変動等によるジッター増をなくする。

【解決手段】 エネルギービームの照射に応じて光学的に検出可能な可逆的相変化を生起する記録層を備え、前記記録層を形成する記録材料が前記可逆的相変化の一方の相において構造上の必然として格子欠陥を含んだ結晶構造をとるものとし、前記格子欠陥の少なくとも一部を前記構造の基本を成す元素以外の原子で埋めることにより、物質移動を抑制する。

【選択図】 図 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名 松下電器産業株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**